

2
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

K. Kim et al.

Group Art Unit: Not Assigned

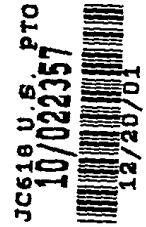
Application No.: new application

Examiner: Not Assigned

Filed: December 20, 2001

Attorney Dkt. No.: 101190-00022

For: METHOD FOR MANUFACTURING CATALYTIC OXIDE ANODE USING HIGH TEMPERATURE SINTERING



CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

December 20, 2001

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Korean Patent Application No. 2001-0069402 filed on November 8, 2001.

In support of this claim, certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,

George E. Oram, Jr.
Registration No. 27,931

Customer No. 004372
ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC
1050 Connecticut Avenue, N.W., Suite 400
Washington, D.C. 20036-5339
Tel: (202) 857-6000
Fax: (202) 638-4810

GEO/bgk

2

JCS18 U.S. PRO

10/022357



대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 69402 호
Application Number PATENT-2001-0069402

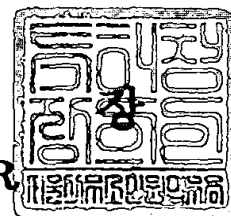
출원년월일 : 2001년 11월 08일
Date of Application NOV 08, 2001

출원인 : (주) 테크윈 외 1명
Applicant(s) TECHNOLOGY WINNERS CO., LTD., et al.

2001 년 11 월 15 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.11.08
【발명의 명칭】	고온 소결에 의한 촉매성 산화물 전극의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Catalytic oxide anode manufacturing method by high temperature sintering
【출원인】	
【명칭】	한국원자력연구소
【출원인코드】	3-1998-007760-9
【출원인】	
【명칭】	주식회사 테크윈
【출원인코드】	1-2000-001494-9
【대리인】	
【성명】	최영규
【대리인코드】	9-2000-000018-7
【포괄위임등록번호】	2000-004954-4
【포괄위임등록번호】	2001-064794-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김광욱
【성명의 영문표기】	KIM, KWANG WOOK
【주민등록번호】	590324-1037619
【우편번호】	305-333
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 107동 803호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이일희
【성명의 영문표기】	LEE, EIL HEE
【주민등록번호】	530801-1005912
【우편번호】	300-200
【주소】	대전광역시 동구 용전동 한숲아파트 104동 1104호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김정식
【성명의 영문표기】 KIM, JUNG SIK
【주민등록번호】 741123-1457219
【우편번호】 305-330
【주소】 대전광역시 유성구 지족동 열매마을아파트 304동 1701호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 신기하
【성명의 영문표기】 SHIN, KI HA
【주민등록번호】 601101-1037318
【우편번호】 361-201
【주소】 충청북도 청주시 흥덕구 분평동 1360 분평주공아파트 503동 1401호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 정봉익
【성명의 영문표기】 JUNG, BOONG IK
【주민등록번호】 530316-1792517
【우편번호】 361-290
【주소】 충청북도 청주시 흥덕구 송정동 150번지
【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인
 최영규 (인)

【수수료】

【기본출원료】	19 면	29,000 원
【가산출원료】	0 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	2 항	173,000 원
【합계】		202,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 수처리에 사용되는 촉매성 산화물 전극(Ru산화물 전극, Ir산화물 전극)의 성능을 향상시켜 유기물 분해효율을 증대시킬 수 있는 고온 소결에 의한 촉매성 산화물 전극의 제조방법에 관한 것으로 더욱 상세하게는 전극의 소결온도를 600℃ 이상의 고온에서 소결하여 전극을 제작하고, 고온 소결시 티타늄 모재의 산화에 의하여 발생하는 이산화티타늄의 전극 표면으로 고체가 확산되어 촉매성 산화물 전극의 활성을 저하시키는 것을 방지하기 위하여 이산화티타늄-억제(TiO_2 - Screening)층을 티타늄 모재와 촉매성 산화물층 사이에 삽입시켜 전극을 제작하는 것으로 티타늄 모재를 염산에서 에칭한 후 염산에 용해된 RuCl_3 과 IrO_3 의 염화물 용액을 브러싱(Brushing)이나 담금(Dipping)방법으로 도포하고 이를 10분간 60℃ 에서 건조하여 250-350℃ 에서 10분간 열처리하고 이후 이산화티탄-억제(TiO_2 - Screening)층을 삽입하여 진행시키거나 TiO_2 - Screening층의 삽입없이 최종적으로 600-700℃ 에서 1-2시간 동안 소결하여 촉매성 산화물 전극을 제조하는 것을 특징으로 하는 고온 소결에 의한 촉매성 산화물 전극의 제조방법.

【대표도】

도 3

【색인어】촉매성 산화물전극, RuO_2 전극, IrO_2 전극, 유기물 산화전극, TiO_2 -Screening층

【명세서】

【발명의 명칭】

고온 소결에 의한 촉매성 산화물 전극의 제조방법{Catalytic oxide anode manufacturing method by high temperature sintering}

【도면의 간단한 설명】

도 1 은 종래의 소결온도에 따른 RuO_2 과 IrO_2 전극 표면의 활성 전하량 그래프도

도 2 는 종래의 소결온도에 따른 RuO_2 과 IrO_2 전극 표면 저항 그래프도

도 3 은 본 발명 소결온도에 따른 RuO_2 과 IrO_2 전극의 4CP 분해율 증진 실시예의 그래프도

도 4 는 본 발명 TiO_2 -Screening층을 가진 RuO_2 와 IrO_2 전극의 4CP 분해율 증진 실시예의 그래프도

도 5 는 본 발명 TiO_2 -Screening층의 효과를 보기 위한 AES에 의해 측정된 IrO_2 전극에서 Ti, Ir, O 원소의 농도 분포 그래프도

도 6 은 본 발명 RuO_2 전극에서 활성 염소산 농도의 생성 속도 그래프도

도 7 은 본 발명 IrO_2 전극에서 활성 염소산 농도의 생성 속도 그래프도

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<8> 본 발명은 수처리에 사용되는 촉매성 산화물 전극(Ru산화물 전극, Ir산화물 전극)의 성능을 향상시켜 유기물 분해효율 또는 차아염소산 생산등을 증대시킬 수 있는 고온 소결에 의한 촉매성 산화물 전극의 제조방법에 관한 것으로 더욱 상세하게는 전극의 소결온도를 600℃ 이상의 고온에서 소결하여 전극을 제작하고, 고온 소결시 티타늄 모재의 산화에 의하여 발생하는 이산화티타늄의 전극 표면으로 고체가 확산되어 촉매성 산화물 전극의 활성을 저하시키는 것을 방지하기 위하여 이산화티타늄-억제(TiO₂ - Screening)층을 티타늄 모재와 촉매성 산화물 층 사이에 삽입시켜 전극을 제작하는 것이다.

<9> 일반적으로 수처리를 목적으로 하는 촉매성 산화물 전극의 제작을 위해서는 일반적인 재료 및 전기화학적 특성 뿐만아니라 그 전극에 의한 수용상에 용존되어 있는 유기물 분해 특성이 함께 평가된 후 전극을 제작하여야 하는 것이다.

<10> 난분해성 유기물의 분해, 물의 살균 및 표백 등의 목적으로 사용되는 촉매성 산화물 전극(Catalytic oxide anode)을 이용한 전기화학적 수처리 방법은 저온 및 원격운전 그리고 2차폐기물을 발생시킬 수 있는 화학제의 첨가 없이 강력한 산화물질을 생성시키는 큰 장점을 가지고 있으며 전기 화학적으로 발생하는 산화 물질로는 물의 전기분해에 의한 산소 발생과정에서 활성 수산화 라디칼(OH⁻)이나

염소이온이 존재할 때 염소가 발생하는 과정에서 생성되는 염소산 이온[차아 염소산(OCl^-), 아 염소산(OCl_2^-), 염소산(OCl_3^-), 과 염소산(OCl_4^-)] 등이 있다.

<11> 상기한 전극은 70년대 이후 개발된 것으로 DSA(Dimensionally Stable Anode)라 불리는데 전극은 산소발생에 대한 과전압이 비교적 낮으며 전극표면에서 생성되는 높은 친화력을 갖는 여러 형태의 활성 산소물질에 의해 종래 문제가 되었던 전극표면에서 생성되어 전극을 오염시키는 전극 독성 유기물 자체도 산화되며 대상 폐수 내의 유기물 자체를 기본적으로 이산화탄소와 물로 변화시켜 유기물을 연소(Incineration)시킬 수 있는 것으로 알려지고 있으며 또한 상기 전극은 표면 자체가 일종의 세라믹이어서 일반 금속전극에 비하여 매우 오랫동안 전성을 유지 할 수 있는 등 전극으로서의 특성이 뛰어나 살균, 용존 유기물의 분해 및 표백을 비롯한 각종 수처리 분야에 적용되고 있다.

<12> 대표적인 촉매성 산화물 전극으로는 금홍석(Rutile)구조의 촉매 산화물인 RuO_2/Ti 과 IrO_2/Ti 이 있다.

<13> 상기한 전극의 제조는 전극의 활성 크기를 보이는 Voltammetric charge capacity(Q) 또는 산소나 염소 발생의 Tafel기울기 등의 전기화학적 성질과 전극 표면 저항의 재료적 성질을 평가하여 전극을 제작하며 전극의 특성에 영향을 주는 제작상의 변수는 크게 모재인 티타늄의 에칭방법, 모재에 코팅될 금속 염화물의 코팅방법, 코팅횟수 및 소결온도 등이 있으나 소결온도가 가장 중요한 변수가 되며 지금까지 알려진 RuO_2 또는 IrO_2 전극 제작에 사용되는 소결온도는 400-550℃로 한정시켰다.

- <14> 상기 소결온도는 전극의 코팅물질로 사용되는 RuCl_3 , IrCl_3 의 염화물이 RuO_2 , IrO_2 의 산화물로 되면서 전극이 적절한 전극 활성화와 낮은 전극의 표면저항을 갖게 하기 위한 것이다.
- <15> 그러나 종래의 소결온도인 550°C 이상에서는 티타늄 모재의 산화에 의한 전극표면의 저항이 급격히 증가하고 전극활성이 감소하게 된다.
- <16> 즉, 도 1, 2 에 도시된 바와같이 RuO_2 과 IrO_2 전극의 소결온도에 따른 주사 속도 40mV/sec 으로 $+0.3 - +1.03\text{V}$ 에서 측정한 전하량(Q)과 전극 표면저항에 의해 알 수 있듯이 550°C 이상에서 전극 표면저항은 급격히 증가하며 전극 활성화도 낮아지는 것을 알 수 있으며 이러한 전기화학 및 재료 관점에서 볼 때 산화물 전극의 소결온도는 600°C 를 넘어서는 안 되며 400°C 이하 온도에서는 전극표면이 산화물로 충분히 전환되지 않는다.
- <17> RuO_2 과 IrO_2 전극을 제작하기 위하여 지금까지 사용되는 소결온도인 $400-550^\circ\text{C}$ 에서는 전기 화학적 특성이 좋은 전극은 만들 수 있으나 이때 수중에 용존되어 있는 유기물 분해성능은 최고의 상태가 되지 않을 수 있다.
- <18> 따라서 최적의 기능과 성능을 보이는 전극을 제조하기 위해서는 전극의 전기 화학적 특성과 유기물 분해 특성 등이 동시에 평가된 후 전극으로 제조되어야 한다.
- <19> 본 발명이 속하는 분야의 종래 촉매성 산화물 전극의 선행 기술로는 한국 특허공보 제1982-1344, 1995-26819, 1997-10672, 2000-40399, 2000-13786, 2001-28158 호는 그 목적과 전극의 제조방법 및 소결온도가 상이하며 또한 미국 특허 제

5,756,207호, 제5,705,265호는 전이 금속산화물의 코팅에 관한 것이나 Sn코팅을 위한 것으로 그 목적과 방법 및 소결온도가 상이하고, 미국특허 제4,444,642호는 DSA인 PbO_2 , MgO_2 산화물 전극의 특성, 제조방법 및 응용범위에 관한 것으로 전극 제작시 소결온도가 상이하며 미국특허 제4,426,263호는 염소를 생산하기 위한 촉매성 전극 Ru-Rh, Ru-Rh-Pb, Ru-Pb, Ir-Rh, Ir-Pt 산화물 전극의 사용에 관한 것으로 전극제작에 대하여는 언급이 없으며 미국특허 제6,103,299호는 전극 제조를 위해 Ti, Ta, Nb 염화물을 고온-분무방법에 관한 것으로 상이한 것입니다.

<20> 그리고 종래 유사한 연구를 한 논문으로는 C.Comninellis, G.P.Vercesi에 의해 발표된 논문[J.Appl.Electrochem., Vol.21, 335(1991)]에서도 고온에서 전기전도성에 문제를 야기하는 산화막 때문에 560°C 를 넘지 않아야 한다고 하였고, J.M.Eugene et al. [J.Electrochem.Soc., Vol.136(9), 2596(1989)]도 600°C 이하의 온도를 사용하였으며 그 밖에 문헌에 나타난 많은 연구자들 S.Trasatti [Electrochimica Acta, Vol.29, 1504(1984)], C.Comniellis [Electrochimica Acta, Vol.39, 1857(1994)], J.F.C.Boodts, S.Trasatti [J.Electrochem.Soc., Vol.137, 3784(1990)], A.D.Battisti, G.Lodi, M.Cappadonia, G.Bataglin, R.Kotz [J.Electrochem., Soc., Vol.136(9), 2596(1989)], J.Krysa, L.Kule, R.Mraz, I.Rousar [J.Appl.Electrochem., Vol.26, 1996(1996)], L.D.Silva, V.A.Alves, M.A.P.da Silva, S.Trasatti, J.F.C.Boots [Can.J.Chem., Vol.75, 1483(1997)], R.Kotz, H.J.Lewerenz, S.Stucki [J.Electrochem.Soc., Vol.130, 825(1983)], A.S.Pilla, E.O.Cobo, M.M.Duarte, D.R.Salinas [J.Appl.Electrochem., Vol.27, 1283(1997)], C.Comninellis, G.P.Vercesi [J.Appl.Electrochem., Vol.21,

335(1991)], T.A.F.Lassa;I, L.O.S.Bulhoses, L.M.C.Abeid, J.F.C Boodts

[J.Electrochem.Soc., Vol.144(10), 3348(1997)] 모두 RuO_2 또는 IrO_2 산화물 전극을 제조시 600°C 이하의 온도를 사용하였다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<21> 따라서 본 발명은 상기한 종래의 문제점을 해결하기 위한 목적으로 창출된 것으로 폐수의 살균, 표백 및 유기물을 산화시켜 전해 수처리하는 촉매성 산화물 전극의 유기물의 분해효율과 활성 염소산 이온의 생성율을 증대시키면서도 전력 소비효율도 종래 전극과 대등한 고온 소결에 의한 촉매성 산화물 전극의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

<22> 상기한 제조방법을 제공하기 위하여 촉매성 산화물 전극인 RuO_2 과 IrO_2 전극에 의한 유기물 분해시 전극의 재료, 전기화학 및 전극에 의한 용존 유기물 분해 특성을 함께 평가한 후 전극제작의 소결온도를 종래의 제조방법에서 사용한 $400\text{--}550^\circ\text{C}$ 보다 고온인 600°C 이상으로 높여 전극을 제작하였고 고온 소결에 따른 티타늄 모재의 산화와 이의 표면으로 고체 확산에 의한 전극의 활성 저하를 방지하기 위하여 추가적으로 또 다른 Valve metal oxide층인 이산화티타늄-억제 (TiO_2 -Screening)층을 티타늄 모재와 최종 전극 표면 산화층 사이에 삽입시킨 전극을 제작하여 수처리 성능이 증대된 전극을 제공할 수 있는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <23> 이하 발명의 요지를 첨부된 도면에 연계시켜 그 제조방법과 작용을 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <24> 도 3 은 본 발명 소결온도에 따른 RuO_2 과 IrO_2 전극의 4CP 분해율 증진 실시예의 그래프도이고, 도 4 는 본 발명 TiO_2 -Screening층을 가진 RuO_2 와 IrO_2 전극의 4CP 분해율 증진 실시예의 그래프도이며, 도 5 는 본 발명 TiO_2 -Screening층의 효과를 보기 위한 AES에 의해 측정된 IrO_2 전극에서 Ti, Ir, O 원소의 농도 분포 그래프도이고, 도 6 은 본 발명 RuO_2 전극에서 활성 염소산 농도의 생성 속도 그래프도이며, 도 7 은 본 발명 IrO_2 전극에서 활성 염소산 농도의 생성 속도 그래프도이다.
- <25> RuO_2 과 IrO_2 의 촉매성 산화물 전극을 제작함에 있어서,
- <26> 티타늄 모재를 염산에서 에칭한 후 염산에 용해된 RuCl_3 과 IrO_3 의 염화물 용액을 브러싱(Brushing)이나 담금(Dipping)방법으로 도포하고 이를 10분간 60°C 에서 건조하여 $250\text{--}350^\circ\text{C}$ 에서 10분간 열처리하고 최종적으로 $600\text{--}700^\circ\text{C}$ 에서 1-2시간 동안 소결하여 촉매성 산화물 전극을 제조하는 것이다.
- <27> 그리고 티타늄 지지체와 최종 전극 표면 산화물층 사이에 $450\text{--}550^\circ\text{C}$ 에서 소결된 TiO_2 , SnO_2 , RuO_2 , IrO_2 등의 금속산화물층 즉, 고온소결에 따른 티타늄 모재의 산화와 이의 전극표면으로 고체 확산에 의한 전극의 활성이 저하되는 것을 방지하기 위한 Valve Metal Oxide층인 TiO_2 - Screening층을 갖게 한 후 RuCl_3 과 IrO_3 의 염화물 용액을 브러싱이나 담금방법으로 도포하고 이를 10분간 60°C 에서

건조하여 250-350℃ 에서 10분간 열처리하고 최종적으로 600-700℃ 에서 1-2시간 동안 소결하여 촉매성 산화물 전극을 제조할 수 있는 것이다.

<28> 이와같이된 본 발명은 촉매성 산화물 전극의 제작을 위하여 티타늄 모재를 세정액을 함유한 80℃ 의 초음파 세척기에서 30분간 세척하고 솔벤트인 Tri-chloroethylene에서 24시간 이상 탈지(Degreasing)와 세척을 하여 40-60℃ 상태의 10-35%염산에 일정시간 동안 담가 에칭을 한 후 티타늄 모재를 초 순수로 세척하고 0.2M의 RuCl_3 또는 IrO_3 이 용해된 1:1v/o 염산용액을 전처리된 티타늄 모재에 브러싱이나 담금방법으로 도포하였다.

<29> 이후 이를 10분간 60℃ 에서 건조한 후 250-350℃ 에서 10분간 소결하는 과정을 반복하여 코팅 횟수를 조절하여 최종적으로 600-700℃ 에서 1-2시간 동안 소결하여 촉매성 산화물 전극을 제작하여 전극의 성능을 향상시켰으며, 이러한 고온 소결에 따른 티타늄 모재의 산화와 이의 전극표면으로 고체 확산에 의한 전극의 활성이 저하되는 것을 방지하기 위하여 또 다른 Valve Metal Oxide층인 TiO_2 - Screening층을 티타늄 모재와 최종 전극 표면 산화층 사이에 삽입시켜 전극의 성능을 더욱 증진시킬 수 있는 것이다.

<30> 상기와 같은 본 발명은 종래에 알려진 RuO_2 과 IrO_2 전극의 제작 소결온도인 400-550℃ 보다 100℃ 이상 상향된 600-700℃ 에서 전극을 제작하여 유기물 분해 효율을 종래 전극보다 약 50-100% 정도 증대시킴으로서 촉매성 산화물 전극의 성능을 향상시켰으며 소결온도에 따른 수용액에 용존되어 있는 4CP(4-chlorophenol)유기물 분해율을 도 3 에서와 같이 유기물 분해율의

최고점은 종래 소결온도인 400-550℃ 가 아닌 600-700℃ 에서 나타남을 알 수 있습니다.

<31> 이러한 유기물 분해의 증가 이유는 본 발명의 소결온도보다 종래 소결온도에서는 코팅 용액의 금속 염화물을 충분히 금속산화물로 변화시키지 못하여 활성 산소나 염소를 만드는 전극 활성점(active site)이 부족하게 되거나 고온에서 소결된 전극표면에서는 종래의 전극표면에서 보다 활성도가 큰 활성 산소나 활성 염소가 생성되어 유기물을 분해하기 때문인 것이다.

<32> 그리고 본 발명에서는 600℃ 이상의 온도를 사용하는 경우 티타늄 지지체의 산화와 이 산화물이 전극표면 층인 Ir 또는 Ru산화물 층으로 확산됨에 따라 전극 활성의 감소 및 표면저항이 증가되는 문제점을 극복하는 보다 성능이 향상된 전극을 제작하기 위하여 티타늄 지지체와 전극 표면 산화물 층 사이에 450-550℃ 에서 소결된 또 다른 금속산화물층(TiO_2 , SnO_2 , RuO_2 , IrO_2) 즉 티타늄 모재의 산화에 의한 TiO_2 생성 및 고체 확산을 억제하는 TiO_2 - Screening층을 갖도록 전극을 제작하여 유기물 산화를 더욱 증대시킬 수 있으며 도 4 에서와 같이 TiO_2 - Screening층을 가진 650℃ 에서 제작된 전극을 사용시 4CP 분해율이 더욱 증가하는 것을 볼 수 있다.

<33> 지금까지 알려진 종래의 소결온도에서 제작된 전극에서 보다 본 발명의 TiO_2 - Screening층을 가지고 600℃ 이상에서 소결된 전극을 사용시 RuO_2 전극의 경우는 약 70%, IrO_2 전극의 경우는 약 250%이상의 유기물 분해율이 향상됨을 볼 수 있다.

- <34> 도 5에서는 TiO_2 - Screening층의 존재에 따른 고온에서 Ir 산화물 전극의 티타늄 지지체 산화에 의한 표면으로 TiO_2 의 고체 확산 억제 효과를 보기 위해 AES(Auger Electron Spectroscopy:VG Microlab 300R)를 사용하여 TiO_2 - Screening층의 존재 여부에 따른 Ir 산화물 전극표면 내부의 티타늄(Ti), 이리듐(Ir) 및 산소(O)의 농도 분포를 측정한 결과가 나타나 있다.
- <35> TiO_2 - Screening층이 없이 650°C 에서 소결될 경우 티타늄 지지체가 산화되어 표면으로 TiO_2 가 충분히 고체 확산되어 전극 표면 산화층 근처의 내부는 이리듐 보다는 티타늄의 농도가 높은 반면에 TiO_2 - Screening층을 가지는 경우는 TiO_2 표면확산이 억제되어 이리듐 농도가 티타늄보다 높게 유지됨을 볼 수 있다.
- <36> 상기한 현상은 TiO_2 - Screening층을 가지고 650°C 에서 소결된 RuO_2 전극 표면에서도 동일한 경향으로 관찰된다.
- <37> 도 2 에서 보듯이 TiO_2 - Screening층이 없는 경우 650°C 에서 소결된 이리듐 산화물 표면 저항은 약 $100\Omega\text{cm}$ 이었으나 TiO_2 - Screening층을 가지는 경우 표면저항은 약 $10\Omega\text{cm}$ 이하로 감소하였다.
- <38> 이러한 결과들로부터 티타늄 지지체에 산화에 의한 TiO_2 존재가 전극 표면 저항에 큰 영향을 준다는 것과 TiO_2 - Screening층의 존재는 고온 소결시 전극표면에서 TiO_2 의 표면 존재 양을 크게 감소시키는 것을 알 수 있다.
- <39> RuO_2 과 IrO_2 전극 제작 소결온도가 증가하면 도 2 에서와 같이 550°C 에서 부터 전극 표면저항이 크게 증가하여 유기물을 분해시 전력소모율이 증가할 것으

로 보이나 측정한 결과는 650℃ 에서 제작된 전극의 전력소모율은 400-550℃ 에서 제작된 전력소모율과의 차이가 2-3% 정도의 차이로 대등하였다.

<40> 이는 촉매성 산화물 전극의 물리적인 전극 표면저항은 실제 용액에서 전해 반응시 전극표면은 용액중의 이온들과의 상호작용에 의해 실제 전극표면의 전기 전도성에는 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다.

<41> 상기한 결과들로부터 본 발명의 TiO_2 - Screening층을 가지고 종래에 사용하지 않던 600℃ 이상의 소결온도에서 제작된 전극은 종래 전극에 비하여 전력소모의 큰 증가없이 유기물 분해를 크게 향상시킬 수 있는 것이다.

<42> 도 6,7 에서는 수용액 중에 염소이온이 존재시 고온 소결 조건에서 제작된 IrO_2 과 RuO_2 전극에서 높은 산화력과 살균력을 가지는 염소산 이온 생성속도를 보기 위해 측정된 유리 잔류 염소($\text{Cl}_2, \text{HOCl}, \text{OCl}^-$) 농도를 도시한 것으로 고온 소결에서 제작된 전극을 사용시 용액중의 염소이온농도의 감소와 이로부터 생성되는 염소산 이온의 생성속도가 저온 소결에서 제작된 전극을 사용하는 것보다 빠름을 볼 수 있다.

<43> 본 발명은 상술한 특징의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

【발명의 효과】

<44> 그러므로 본 발명은 폐수의 살균, 표백 및 유기물을 산화시키는 전해 수처리하는 환경산업에서 RuO_2 과 IrO_2 등의 촉매성 산화물 전극의 유기물의 분해효율과 활성 염소산 이온의 생성율을 증대시키면서도 전력 소비효율도 종래와 대등한 조건에서 촉매성 산화물 전극을 제공할 수 있는 효과가 있는 것이다.



1020010069402

출력 일자: 2001/11/16

【특허청구범위】**【청구항 1】**

RuO_2 과 IrO_2 의 촉매성 산화물 전극을 제작함에 있어서,

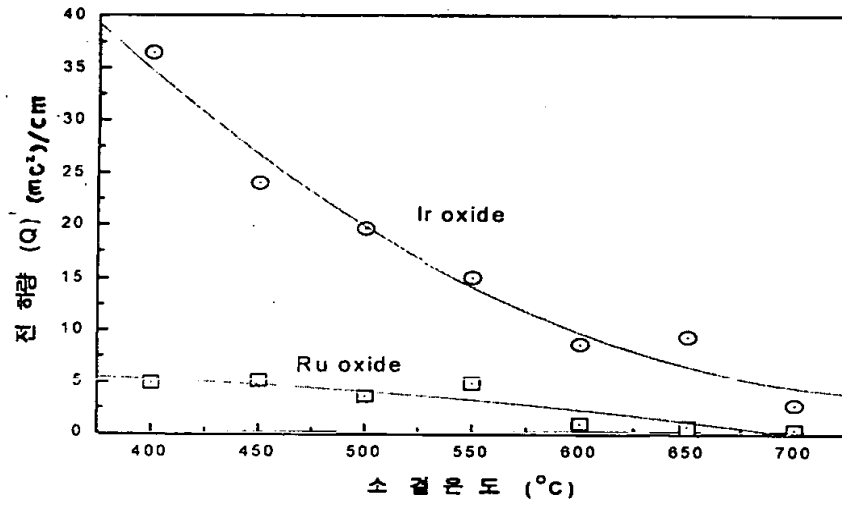
티타늄 모재를 염산에서 에칭한 후 염산에 용해된 RuCl_3 과 IrO_3 의 염화물 용액을 브러싱이나 담금방법으로 도포하고 이를 10분간 60°C 에서 건조하여 $250\text{--}350^\circ\text{C}$ 에서 10분간 열처리하고 최종적으로 $600\text{--}700^\circ\text{C}$ 에서 1-2시간 동안 소결하여 촉매성 산화물 전극을 제조하는 것을 특징으로 하는 고온 소결에 의한 촉매성 산화물 전극의 제조방법.

【청구항 2】

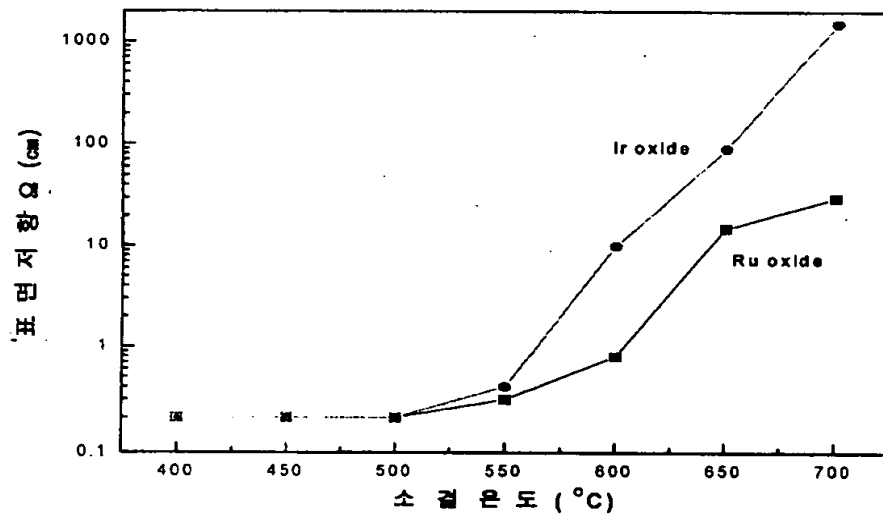
티타늄 지지체와 최종 전극 표면 산화물층 사이에 $450\text{--}550^\circ\text{C}$ 에서 소결된 TiO_2 , SnO_2 , RuO_2 , IrO_2 등의 금속산화물층 즉, 고온소결에 따른 티타늄 모재의 산화와 이의 전극표면으로 고체확산에 의한 전극의 활성이 저하되는 것을 방지하기 위한 또 다른 Valve Metal Oxide층인 TiO_2 - Screening층을 갖게 한 후 RuCl_3 과 IrO_3 의 염화물 용액을 브러싱이나 담금방법으로 도포하고 이를 10분간 60°C 에서 건조하여 $250\text{--}350^\circ\text{C}$ 에서 10분간 열처리하고 최종적으로 $600\text{--}700^\circ\text{C}$ 에서 1-2시간 동안 소결하여 촉매성 산화물 전극을 제조하는 것을 특징으로 하는 고온 소결에 의한 촉매성 산화물 전극의 제조방법.

【도면】

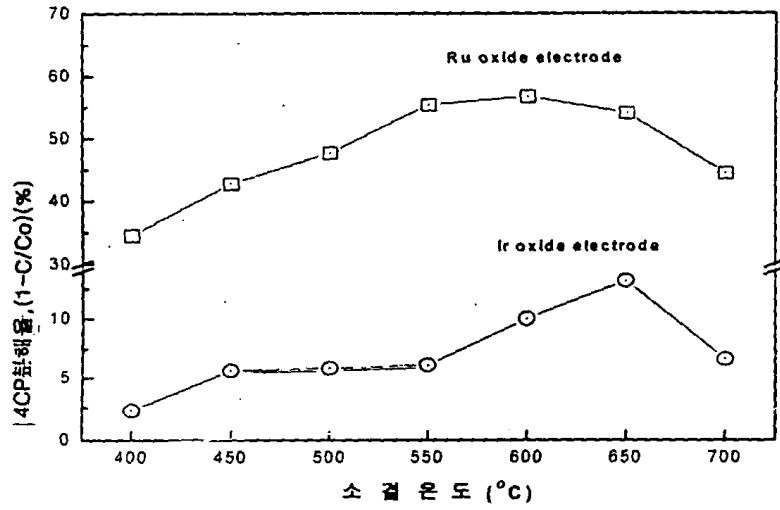
【도 1】



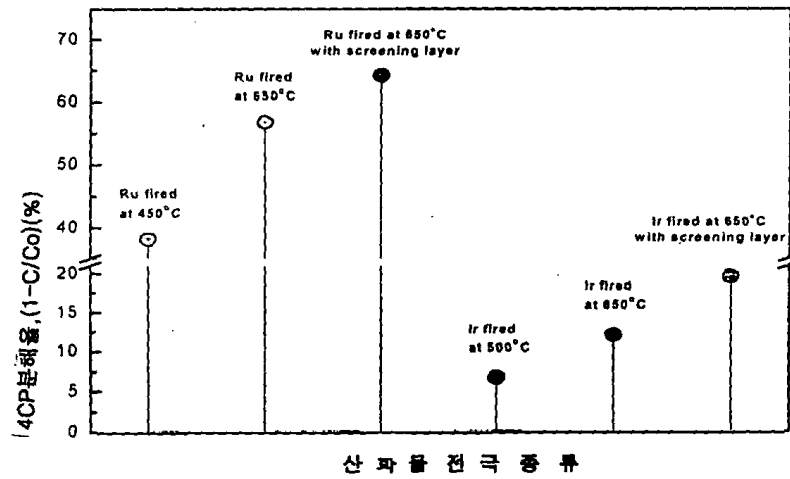
【도 2】



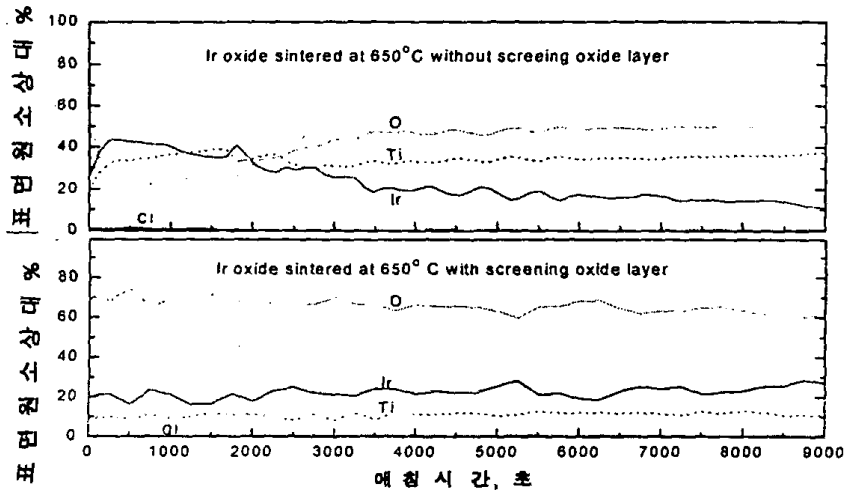
【도 3】



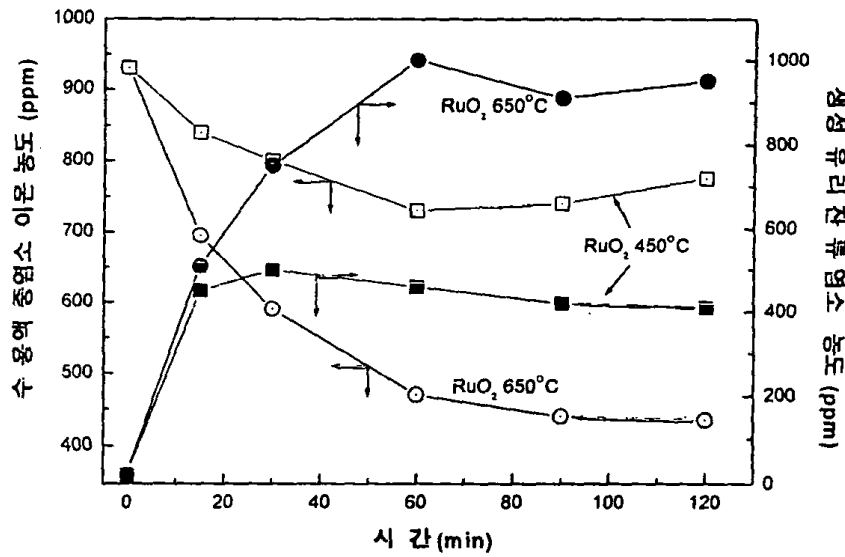
【도 4】



【도 5】



【도 6】



【도 7】

